

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 618 012** (13) C2ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C01F 17/00 \(2006.01\)](#)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: может прекратить свое действие (последнее изменение статуса: 19.02.2018)

(21)(22) Заявка: [2015144441](#), 15.10.2015(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
15.10.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.10.2015

(43) Дата публикации заявки: 24.04.2017 Бюл. №  
[12](#)(45) Опубликовано: [02.05.2017](#) Бюл. № [13](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2068392 C1, 27.10.1996. RU  
2070596 C1, 20.12.1996. RU 2140998 C1,  
10.11.1999.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Рычков Владимир Николаевич (RU),  
Кириллов Евгений Владимирович (RU),  
Кириллов Сергей Владимирович (RU),  
Буньков Григорий Михайлович (RU),  
Боталов Максим Сергеевич (RU),  
Попонин Николай Анатольевич (RU),  
Смирнов Алексей Леонидович (RU),  
Машковцев Максим Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА СКАНДИЯ ИЗ КОНЦЕНТРАТА СКАНДИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, а именно к технологии получения оксида скандия из концентрата скандия, попутно выделяемого, в том числе, при извлечении урана, переработке руд и отходов цветных и редких металлов. Способ получения оксида скандия включает растворение концентрата скандия в серной кислоте с получением продуктивного раствора, выделение из продуктивного раствора ионов циркония проводят с использованием анионита, содержащего первичные аминогруппы, экстракцию из продуктивного раствора ионов скандия на экстрагенте, состоящем из смеси ДиЭГФК и ТБФ с соотношением ДиЭГФК:ТБФ=1:1-3, промывку насыщенного экстрагента раствором серной кислоты и перекиси водорода, реэкстракцию скандия щелочным агентом, в качестве которого используют смесь гидроксида натрия и карбоната натрия с соотношением NaOH:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:1-5, с получением осадка скандия и маточника реэкстракции, где маточник реэкстракции донасыщают по щелочному агенту и повторно направляют на реэкстракцию, а осадок скандия перерастворяют в кислоте с осаждением оксалата скандия, который прокалывают до оксида скандия. Изобретение обеспечивает получение более чистого оксида скандия при увеличении степени его извлечения. 1 ил., 4 табл., 4 пр.

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, а именно к технологии получения оксида скандия ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) из концентрата скандия, попутно выделяемого, в том числе, при извлечении урана, переработке руд и отходов цветных и редких металлов.

В США при экстракции урана раствором ДДФК (додециловый эфир фосфорной кислоты) в керосине в органическую фазу вместе с ураном из продуктивных растворов переводят скандий, торий, титан, которые после реэкстракции урана соляной кислотой остаются в органической фазе (Технология редкоземельных и рассеянных элементов под ред. К.А. Большакова, 1976 г. т. II, М., Высшая школа, с. 267-268). Двухступенчатой обработкой растворами плавиковой, затем серной кислоты скандий и торий выделяются в виде фторидов, после чего радиационно-опасный концентрат подвергают длительным и трудоемким операциям разделения и очистки.

К недостатку указанного способа получения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  относится низкая селективная способность экстрагента ДДФК, необходимость применения многоступенчатой технологии разделения и очистки скандия от других элементов при наличии радиационной опасности процесса.

Известен способ получения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  из сбросного раствора гидролизной кислоты производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом (Фаворская Л.В., Кошулько Л.П., Преснецова В.А. Технология минерального сырья: Сб. статей. Вып. 2. Алма-Ата. Мингео Каз. ССР, 1975, С. 67-73.). При реализации способа скандий выделяют с помощью экстракции раствором Ди2ЭГФК 0,4 моль/л в керосине и соотношении фаз О : В = 1:100. Скандий реэкстрагируют твердым фтористым натрием ( $\text{NaF}$ ). Содержание  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в конечном продукте составило до 61%.

Недостатком данного способа является использование экстрагента Ди2ЭГФК, который, несмотря на то, что имеет большую емкость по Sc, обладает незначительной селективностью по Sc в присутствии таких элементов как титан, цирконий, торий, РЗЭ, ванадий. В результате получается достаточно грязный  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Кроме того, данный экстрагент при его использовании в технологии проявляет склонность к эмульгированию, что затрудняет его эффективное использование.

Известен способ получения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  из концентрата скандия, выделенного при сернокислотном выщелачивании давидитовых концентратов (Allen R.J., Pullman B.J. // AMDEL Bull., 1968, №5, P. 52-64). Согласно способу скандий экстрагируют раствором Ди2ЭГФК 0,1 моль/л в керосине с добавлением 4% нонилового спирта для предотвращения образования эмульсии. В результате промывки насыщенного экстрагента 9 н серной кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) отделяют от примесей тория, РЗЭ и ванадия. После этого скандий реэкстрагируют раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ ) 2,5 моль/л. По этой схеме извлекают до 80% скандия; чистота  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  95,8%.

Недостатком данного способа является неудовлетворительная очистка  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  от таких примесей, как титан и цирконий. Кроме того, значительные потери скандия происходят при реэкстракции раствором  $\text{NaOH}$  из-за неполного осаждения Sc в осадок скандия вследствие образования растворимых гидроксокомплексов скандия.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является способ получения оксида скандия из концентрата скандия, выделенного при сернокислотной переработке отходов алюминиевого производства (Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHFA // Separation and Purification Technology 108 (2013) 96-102), включающий растворение концентрата скандия в серной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с концентрацией 50-200 г/дм<sup>3</sup> с получением продуктивного раствора, выделение из продуктивного раствора циркония с применением экстрагента - первичного амина марки Primene JMT, экстракцию скандия из рафината на экстрагенте, состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ при соотношении Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:0.5, промывку насыщенного экстрагента раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ =50-200 г/дм<sup>3</sup> и перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )=5-20 г/дм<sup>3</sup>, реэкстракцию скандия раствором  $\text{NaOH}$ , с получением осадка скандия и маточника реэкстракции, где маточник реэкстракции донасыщают по щелочному агенту и повторно направляют на реэкстракцию, а осадок скандия перерастворяют в кислоте с осаждением оксалата скандия, который прокаливается до оксида скандия.

Несмотря на такие эффективные технологические приемы как: предварительная очистка от ионов циркония, использование смеси Ди2ЭГФК и ТБФ для понижения эмульгирования органической фазы, дополнительная очистка от ионов титана за счет

введения в промывной сернокислый раствор перекиси водорода, к недостаткам данного способа следует отнести: использование для выделения циркония экстрагента - первичного амина марки Primene JMT, что усложняет процесс, т.к. первичный амин имеет большую растворимость в водных растворах. Это уменьшает степень извлечения циркония и усложняет последующую переработку рафината экстракции циркония, а, также при жидкостной экстракции экстрагент захватывает большее количество примесей, что отражается на чистоте получаемого  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Кроме того, значительные потери скандия происходят при реэкстракции раствором  $\text{NaOH}$  из-за неполного осаждения  $\text{Sc}$  в осадок скандия вследствие образования растворимых гидроксокомплексов скандия.

В основу изобретения положена задача по созданию высокорентабельного технологического процесса получения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  из концентрата скандия.

При этом техническим результатом заявляемого изобретения является получение более чистого  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  при увеличении степени извлечения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Заявляемый технический результат достигается тем, что в способе получения оксида скандия согласно изобретению выделение из продуктивного раствора циркония проводят с использованием анионита, содержащего первичные аминогруппы, экстракцию скандия из продуктивного раствора ведут на экстрагенте, состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ с соотношением Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:1÷3, реэкстракцию скандия проводят щелочным агентом состоящим из смеси растворов гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) и карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с соотношением  $\text{NaOH} : \text{NaCO}_3 = 1:1\div5$ .

Использование анионита с первичными аминогруппами имеет преимущество над жидкими анионообменными экстрагентами, содержащими первичные алифатические структуры, такие как:

- твердая матрица анионитов нерастворима в водных и органических средах, что повышает степень извлечения целевого компонента и позволяет избежать загрязнение водных продуктивных растворов органикой;

- твердая матрица анионита легко промывается. Это позволяет отделять анионит от маточного раствора, что позволяет получать более чистые конечные продукты.

Использование для экстракции скандия смеси Ди2ЭГФК и ТБФ с увеличенным соотношением Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:1÷3, позволяет не только подавить эмульгирование экстракционной системы, но и более эффективно очиститься от тория, так как при таком соотношении увеличиваются коэффициенты разделения скандия и тория.

Применение для реэкстракции щелочного агента, состоящего из смеси растворов гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) и карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), обусловлено уменьшением растворимости гидроксокомплексов скандия в присутствии избытка карбонат ионов, что позволяет исключить потери скандия, т.е. увеличить общую степень извлечения. Кроме того, в результате использования данной смеси с указанным соотношением, удастся получить легкофильтруемые осадки, что приводит к более эффективной последующей переработке маточников реэкстракции.

Осуществление заявляемого способа подтверждается следующими примерами.

Пример 1. Навеску концентрата скандия, содержащего в пересчете на оксиды:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 20%,  $\text{TiO}_2$  - 20%,  $\text{ZrO}_2$  - 2%,  $\text{ThO}_2$  - 40%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 18%, растворяли в серной кислоте с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> до концентрации скандия в полученном растворе 1 г/дм<sup>3</sup>. Полученный раствор делили на 2 части. Одну часть пропускали через пластиковую колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную анионитом, содержащим первичные аминогруппы, со скоростью 3 объема раствора через объем анионита в час, другую часть приводили в контакт 0.025 М раствором экстрагента Primene JMT в Shellsol D70. Соотношение фаз и в том и другом случае составляло 1:5. Водные растворы после обработки анализировали на содержание компонентов.

Результаты исследований приведены в Таблице 1.

**Таблица 1 – Сравнение анионита и экстрагента Primene JMT**

	Степень извлечения, %				
	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ThO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>Primene JMT</b>	7	20	80	15	8
<b>анионит</b>	2	30	90	17	6

Из данных таблицы 1 видно, что использование анионита позволяет увеличить степень извлечения  $\text{ZrO}_2$  и при этом уменьшить захват (потери)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  более чем в три раза.

Пример 2. Навеску концентрата скандия, содержащего в пересчете на оксиды:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 20%,  $\text{TiO}_2$  - 20%,  $\text{ZrO}_2$  - 2%,  $\text{ThO}_2$  - 40%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 18%, растворяли в серной кислоте с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> до концентрации скандия в полученном растворе 1 г/дм<sup>3</sup>. Полученный раствор пропускали через пластиковую колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную анионитом, содержащим первичные аминогруппы, со скоростью 3 объема раствора через объем анионита в час. Равные порции полученного продуктивного раствора приводили в контакт с экстрагентом, содержащим Ди2ЭГФК и различное количество ТБФ. Полученные рафинаты экстракции анализировали на содержание компонентов.

Результаты исследований приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Влияние состава экстрагента на экстракцию скандия

	Ди2ЭГФК:ТБФ									
	1:0,5		1:1		1:3		1:5		1:7	
	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$
Степень экстракции, %	98	70	97	34	98	12	80	10	70	15
Время Расслаивания, мин	30		20		15		10		8	

Из данных таблицы 2 видно, что использование экстрагента с соотношением Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:1÷3 позволяет значительно очиститься от  $\text{TiO}_2$ , при этом время расслаивания системы уменьшается в 1,5-2 раза.

Пример 3. Навеску концентрата скандия, содержащего в пересчете на оксиды:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 20%,  $\text{TiO}_2$  - 20%,  $\text{ZrO}_2$  - 2%,  $\text{ThO}_2$  - 40%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 18%, растворяли в серной кислоте с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> до концентрации скандия в полученном растворе 1 г/дм<sup>3</sup>. Полученный раствор пропускали через пластиковую колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную анионитом, содержащим первичные аминогруппы, со скоростью 3 объема раствора через объем анионита в час. Полученный продуктивный раствор приводили в контакт с экстрагентом, содержащим Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:3. Насыщенный экстрагент отмывали раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> и перекиси водорода с концентрацией = 10 г/дм<sup>3</sup>. Отмытый экстрагент делили на равные порции и реэкстрагировали щелочным агентом с разным содержанием  $\text{NaOH}$  :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученные маточники экстракции анализировали на содержание компонентов.

Результаты исследований приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Влияние состава щелочного агента на реэкстракцию скандия

	$\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3$				
	1:0,5	1:1	1:3	1:5	1:7
Степень реэкстракции, %	98	98	98	95	90
Степень осаждения, %	76	91	95	96	54

Из данных таблицы 3 видно, что использование щелочного агента с соотношением Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:1÷5 позволяет значительно сократить потери скандия.

Пример 4. Навеску концентрата скандия, содержащего в пересчете на оксиды:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 20%,  $\text{TiO}_2$  - 20%,  $\text{ZrO}_2$  - 2%,  $\text{ThO}_2$  - 40%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 18%, растворяли в серной кислоте с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> до концентрации скандия в полученном растворе 1 г/дм<sup>3</sup>. Полученный раствор пропускали через пластиковую колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную анионитом, содержащим первичные аминогруппы, со скоростью 3 объема раствора через объем анионита в час. Полученный продуктивный раствор приводили в контакт с экстрагентом, содержащим Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:3. Насыщенный экстрагент отмывали раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> и перекиси водорода с концентрацией = 10 г/дм<sup>3</sup>. Отмытый экстрагент делили на равные порции и реэкстрагировали щелочным агентом с разным содержанием  $\text{NaOH}$  :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = 1:3. Другую навеску концентрата скандия обработали согласно прототипу (использовали для выделения циркония 0.025 М раствор экстрагента Primene JMT в

Shellsol D70; экстракцию скандия проводили экстрагентом, содержащим Ди2ЭГФК : ТБФ = 1:0,5; реэкстракцию проводили раствором NaOH). Полученные осадки скандия в обоих случаях отфильтровывали, растворяли в кислоте, осаждали оксалаты скандия, оксалаты скандия прокаливали до оксидов. Полученные оксиды анализировали на содержание компонентов.

Результаты исследований приведены в Таблице 4.

**Таблица 4 – Сравнение способов**

	Содержание, %				
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Заявляемый способ</b>	<b>99,98</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Прототип</b>	<b>99,5</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>0</b>

#### Формула изобретения

Способ получения оксида скандия из концентрата скандия, включающий растворение концентрата скандия в серной кислоте с получением продуктивного раствора, выделение из продуктивного раствора циркония, экстракцию из продуктивного раствора скандия на экстрагенте, состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ, промывку насыщенного экстрагента раствором серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), реэкстракцию скандия щелочным агентом с получением осадка скандия и маточника реэкстракции, где маточник реэкстракции донасыщают по щелочному агенту и повторно направляют на реэкстракцию, а осадок скандия перерастворяют в кислоте с осаждением оксалата скандия, который прокаливают до оксида скандия, отличающийся тем, что выделение из продуктивного раствора ионов циркония проводят с использованием анионита, содержащего первичные аминогруппы, экстракцию из продуктивного раствора ионов скандия ведут на экстрагенте с соотношением Ди2ЭГФК:ТБФ=1:1÷3, в качестве щелочного агента используют смесь гидроксида натрия (NaOH) и карбоната натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) с соотношением NaOH:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:11÷5.

